

PM_{2.5}质量浓度分析仪现场校准方法研究

王瑜,吕怡兵,王万里,师耀龙

中国环境监测总站,国家环境保护环境监测质量控制重点实验室,北京 100012

摘要:对PM_{2.5}质量浓度分析仪进行准确校准是保证PM_{2.5}质量浓度监测数据质量的重要前提。搭建了一套适用于PM_{2.5}质量浓度分析仪的现场校准方法。该方法基于超声雾化原理,采用氯化钠标准溶液稳定生成不同质量浓度的颗粒物标准物质。测试结果表明:使用该方法发生的颗粒物的粒径符合正态分布,平均粒径为0.6 μm;质量浓度相对偏差小于1%,稳定性良好;损失率低,准确度高。为验证校准方法的适用性,采用该方法对量值溯源至手工重量法的基于β射线原理PM_{2.5}质量浓度分析仪分别进行室内和现场长期校准。校准结果显示,PM_{2.5}质量浓度分析仪测量示值与理论浓度值呈线性关系,线性相关系数(R^2)均大于0.999。其中:低浓度范围的示值误差小于5 μg/m³,标准偏差(SD)小于6 μg/m³;高浓度范围的相对示值误差小于7%,相对标准偏差(RSD)小于5%。以上结果表明,该校准方法的准确性和再现性良好。对校准结果进行不确定度分析发现,PM_{2.5}颗粒物标准物质质量值的相对扩展不确定度为2.8% ($k=2$),PM_{2.5}质量浓度分析仪校准结果的相对扩展不确定度为4.6% ($k=2$),显著低于手工重量法,表明该方法适用于环境空气PM_{2.5}质量浓度分析仪的实验室与现场校准。

关键词:PM_{2.5};颗粒物标准物质;现场校准

中图分类号:X830 文献标志码:A 文章编号:1002-6002(2025)01-0152-09

DOI:10.19316/j.issn.1002-6002.2025.01.16

Study on Field Calibration Method for PM_{2.5} Mass Concentration Analyzer

WANG Yu, LYU Yibing, WANG Wanli, SHI Yaolong

State Environmental Protection Key Laboratory of Quality Control in Environmental Monitoring, China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China

Abstract: Accurate calibration of PM_{2.5} mass concentration analyzer is an important prerequisite to ensure the quality of PM_{2.5} mass concentration monitoring data. In this study, a set of field calibration method suitable for PM_{2.5} mass concentration analyzer was established. Based on the principle of ultrasonic atomization, particulate standard material with different mass concentrations was stably generated by sodium chloride standard solution. The test results showed that the particle size generated by this method conformed to normal distribution, with an average particle size of 0.6 μm. The relative deviation of mass concentration was less than 1%, and the stability was good. The loss rate was low and the accuracy was high. To verify the applicability of this calibration method, long-term calibration of PM_{2.5} mass concentration analyzer using the method of quantity traceability to manual weight method of β ray theory was carried out indoor and field respectively. The calibration results showed that their was a linear relationship between the measured value of PM_{2.5} mass concentration analyzer and the theoretical value, R^2 were greater than 0.999. In the range of low concentration, the indicating error was less than 5 μg/m³, and the standard deviation was less than 6 μg/m³. In the range of high concentration, the relative indicating error was less than 7%, and the relative standard deviation was less than 5%. The accuracy and reproducibility were good. The uncertainty analysis of PM_{2.5} calibration results showed that the relative extended uncertainty of the standard value of PM_{2.5} mass concentration was 2.8% ($k=2$), and the relative extended uncertainty of the calibration result was 4.6% ($k=2$), which was significantly lower than the uncertainty of manual gravimetric method, indicating that this method is suitable for laboratory and field calibration of PM_{2.5} mass concentration analyzer in ambient air.

Keywords: PM_{2.5}; particulate standard material; field calibration

收稿日期:2023-07-21;修订日期:2024-02-06

基金项目:国家重点研发计划(2022YFC3700404)

第一作者简介:王瑜(1986-),女,浙江衢州人,硕士,工程师。

通讯作者:师耀龙

PM_{2.5}是影响中国环境空气质量的重要大气污染物,PM_{2.5}监测数据真实、准确是各级生态环境主管部门开展PM_{2.5}治理的必要前提^[1-2]。全国339个地级及以上城市自2013年起陆续开展了PM_{2.5}自动监测工作。自动监测数据是评价环境空气质量的重要依据,也是开展环境治理考核的重要参考,因此,需通过相关校准工作确保PM_{2.5}质量浓度分析仪监测结果的准确性。

与常规气态污染物自动监测有所不同,PM_{2.5}监测由于缺少PM_{2.5}标准样品,难以通过使用气态标准物质的方式对监测仪器进行校准^[3-5]。目前,《环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817—2018)^[6]和《环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653—2021)^[7]等标准规范主要使用标准膜、流量计、温湿度计等计量器具,对质量、流量(体积)、温度、湿度等参数进行校准/比对,以实现质量浓度的间接校准;或通过重量法进行比较,来核查PM_{2.5}质量浓度分析仪的准确性。但是经标准膜质量换算后的质量浓度往往远高于环境空气中颗粒物的质量浓度,导致校准浓度高于实际测量浓度,进而影响校准效果^[8-11]。此外,间接校准方法也难以发现泄漏、吸附等因素对质量浓度测量结果的影响。因此,亟须对PM_{2.5}标准物质发生方法开展研究,通过发生具有准确浓度的PM_{2.5}标准物质,开展PM_{2.5}质量浓度分析仪直接校准。

目前,国内外常用的颗粒物发生方法主要有流化床法、液体雾化法、高压静电雾化法、蒸发冷凝法等^[12]。理想的颗粒物发生器应能够连续产生具有稳定数量/质量浓度、粒径的颗粒物粒子,且能够根据校准需求设置粒子的粒径和浓度。中国计量科学研究院张文阁等^[13-14]采用标准火山尘作为标准物质,经过物理裂碎、分散,得到均匀的多分散颗粒物,用以通过比较法校准颗粒物监测仪。研究结果显示,该方法产生的多分散颗粒物与实际环境颗粒物粒径分布相近。LEE等^[15]采用超声雾化四水酒石酸钠的方法产生浓度和粒径可控的单分散颗粒物,应用于颗粒物粒径分析仪或粒子计数器校准。LIU等^[16]也采用超声雾化盐溶液的方法产生粒径范围较窄的稳定单分散颗粒物,初步搭建了颗粒物及其水溶性离子监测

设备在线校准方法。相较于多分散颗粒物发生方法,单分散颗粒物发生方法能够定量产生具有准确质量浓度的颗粒物,其重复性更好。在各种颗粒物发生方法中,盐溶液超声雾化方法可稳定、可控地发生具有标准浓度的颗粒物标准物质,并将颗粒物质量浓度溯源至盐溶液浓度、溶液推进/雾化速度、气体流量等量值,实现对颗粒物质量浓度分析仪的准确校准。

参考国内外相关研究结果,本研究基于盐溶液超声雾化氯化钠标准溶液的原理,研究了一套适用于PM_{2.5}质量浓度分析仪的小体积便携式校准方法。为进一步评价该校准系统的计量性能,本研究对颗粒物的发生粒径、颗粒物发生装置的发生稳定性进行了测试,通过滤膜重量称重法验证所发生颗粒物标准物质的准确性,并结合短期和长期、室内和外场试验,测试了该校准系统的准确度、精密性、稳定性,系统评定了该校准系统的测量不确定度。

1 实验部分

1.1 校准系统

本研究搭建的PM_{2.5}质量浓度分析仪现场校准系统主要包括颗粒物发生装置(中国台湾章嘉,F-40M)与光学气溶胶粒径谱仪(美国TSI,3330)(用于质量控制)。为进一步测试校准系统的计量性能,在测试系统中加入了经过重量法溯源的基于β射线原理PM_{2.5}质量浓度分析仪1(美国Met One,1022,Y19372)和PM_{2.5}质量浓度分析仪2(美国Met One,1022,Y19367),用于测试校准系统的准确性、重复性及稳定性。校准系统示意图如图1所示。

PM_{2.5}质量浓度分析仪数据采集频率为每小时一次。为同步验证采集过程中颗粒物发生装置的准确性和重复性,在颗粒物发生装置的出口连接数据采集频率为每分钟一次的光学气溶胶粒径谱仪,实时显示颗粒物发生装置所发生的颗粒物标准物质的质量浓度。光学气溶胶粒径谱仪采用单粒子计数技术测试颗粒物粒子的数量浓度。氯化钠溶液浓度恒定,则其溶液密度恒定,使用数量浓度乘以溶液密度得到的质量浓度也恒定,因此,可以将光学气溶胶粒径谱仪作为质控设备评价颗粒物发生装置的稳定性。

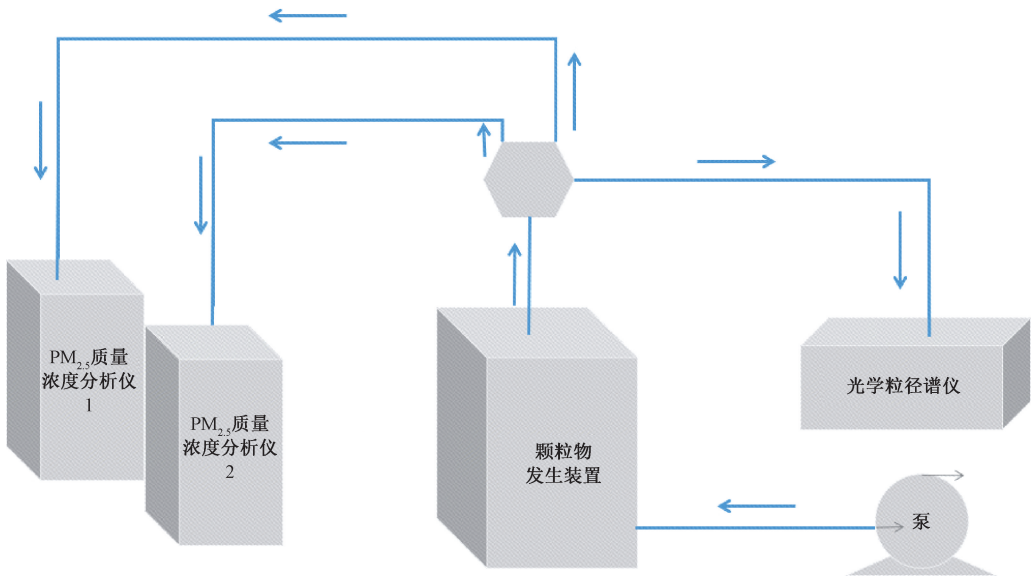


图1 $PM_{2.5}$ 质量浓度分析仪现场校准系统简图

Fig.1 The schematic diagram of $PM_{2.5}$ mass concentration analyzer field calibration system

1.2 方法原理

$PM_{2.5}$ 质量浓度分析仪现场校准系统中的颗粒物发生装置主要由供液系统、雾化系统、供气系统、混匀干燥系统等部分组成。其中,供液系统中的精密注射泵(美国 KD Scientific, Legato200)负责驱动氯化钠标准溶液[中国计量科学研究院, GBW(E)060024, $U_{rel} = 0.02\%$]以恒定的流量流入到超声雾化系统中。在恒定的超声频率作用下,溶液从超声雾化喷头(雾化喷头的频率为 180 kHz,输出功率为 1.2 W)喷出,形成单分散的均匀小液滴。在供气系统产生的干燥零级空气的驱动下,小液滴进入混匀干燥系统。混匀干燥系统促使液滴表面的水分完全挥发,形成氯化钠颗粒物,其粒径大小可通过公式(1)计算。

$$d_n = 0.34 \left(\frac{8\pi T}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (1)$$

式中: d_n 为颗粒物直径, μm ; T 为液滴的表面张力系数, N/m ; f 为超声波雾化器的振动频率, kHz ; ρ 为液滴的密度, kg/m^3 。

由公式(1)可知,颗粒物粒径与超声波雾化器振动频率、液滴密度(氯化钠标准溶液的浓度)有关,因此,可通过调节这两个参数调整颗粒物粒径,并可通过固定这两个参数确保所发生的颗粒物粒径保持恒定。颗粒物标准物质的质量浓度可通过公式(2)计算。

$$\delta = \frac{10^6 c Q}{60V} \quad (2)$$

式中: δ 为颗粒物的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; c 为氯化钠标准溶液浓度, g/L ; Q 为氯化钠标准溶液的进液流量, mL/h ; V 为稀释空气的气体流量, L/min 。

由公式(2)可知,颗粒物标准物质的质量浓度与氯化钠溶液浓度、氯化钠溶液进液流量和稀释空气气体流量有关。在本研究搭建的 $PM_{2.5}$ 质量浓度分析仪现场校准系统中,可通过固定氯化钠溶液浓度和稀释空气气体流量,改变氯化钠溶液进液流量,发生一系列不同质量浓度的颗粒物标准物质。利用颗粒物发生装置产生稳定且已知浓度的颗粒物标准物质后,即可对 $PM_{2.5}$ 质量浓度分析仪进行校准。

1.3 校准方法

使用标准流量计[美国 Alicat, 62AW-1-00-1-20-LJ(MAVG)-KM6001]测量 $PM_{2.5}$ 质量浓度分析仪采样流量,确保采样流量在 (16.7 ± 0.3) L/min 范围内。使用标准温湿度计(瑞士 Rotronic, HP32)校准 $PM_{2.5}$ 质量浓度分析仪温度、湿度传感器,确保温度传感器示值误差不超过 $\pm 2^\circ\text{C}$,湿度传感器示值误差不超过 $\pm 4\%$ 。使用标准流量计(美国 Sensidyne, Gilibrator-2)测量颗粒物发生装置稀释空气气体流量,确保出气流量在 (40 ± 0.5) L/min 范围内。以上所用流量计、标准温湿度计等设备均已经过计量机构检定校准且在有效周期内。准确配制浓度为 0.3 g/L 的氯化钠标准溶液,并设定注射泵的推进速率(0.2 、 0.28 、 0.4 、 0.8 、 1.6 、 2.4 、 3.2 mL/h),用以发生不同质

量浓度的颗粒物标准物质(25、35、50、100、200、300、400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。使用光学气溶胶粒径谱仪测量所产生的颗粒物粒子的粒径和数量浓度,通过监控粒径和数量浓度对发生系统开展质量控制。使用经过重量法校准的PM_{2.5}质量浓度分析仪同步测量颗粒物标准物质的质量浓度,用于评价校准系统的准确度、精密性。

1.4 重量法验证

通过滤膜重量称重法验证颗粒物发生装置所发生的颗粒物标准物质质量浓度的准确性。使用颗粒物发生装置发生具有不同质量浓度的颗粒物标准物质(25、35、50、100、200、300、400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$),通过配备满足技术要求^[17]的PM_{2.5}切割器(美国BGI,VSCC)的PM_{2.5}采样器(美国BGI,PQ200),以(16.7±0.3) L/min的恒定流速抽取定量体积的颗粒物标准物质,则颗粒物标准物质会被截留在已知质量的滤膜上(直径为47 mm的聚四氟乙烯膜)。根据采样前空白滤膜和采样后样品滤膜质量之差及采样体积,计算颗粒物标准物质的质量浓度。称量时,空白滤膜和样品滤膜分别需进行2次称量。空白滤膜2次称量的质量之差小于5 μg 、样品滤膜2次称量的质量之差小于15 μg 时,认定为满足恒重要求。

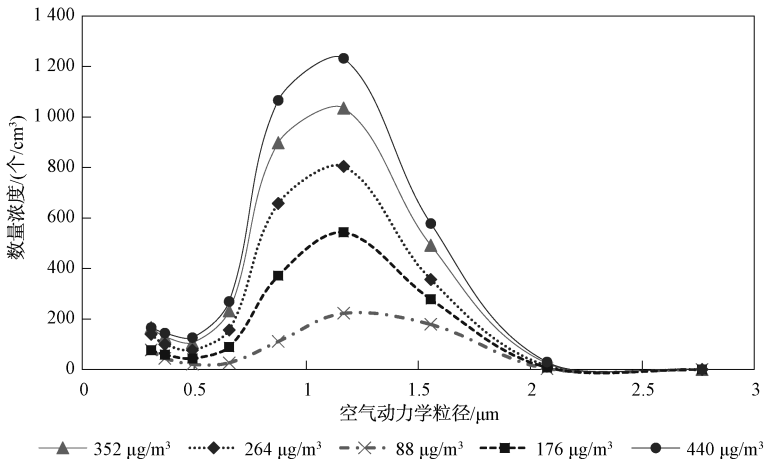


图2 利用氯化钠标准溶液发生的颗粒物标准物质粒径分布

Fig. 2 Size distribution of the aerosol particle generated by sodium chloride standard solution

2.2 颗粒物发生粒径对校准结果的影响

根据《环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653—2021)对PM_{2.5}切割器的性能要求,PM_{2.5}切割器不仅会切割空气动力学粒径在2.5 μm 以上的粒子,也会少量切割更低粒径的粒子,进而造成标准

2 结果与讨论

2.1 颗粒物发生装置稳定性评价

颗粒物粒子粒径、粒径分布及数量浓度的稳定性是评价PM_{2.5}质量浓度分析仪现场校准系统测量稳定性和准确性的重要指标。在开展PM_{2.5}质量浓度分析仪校准前,需要对其进行测试。

使用光学气溶胶粒径谱仪测试颗粒物粒径、粒径分布及数量浓度。图2表明,不同数量浓度的颗粒物粒子的粒径符合正态分布;平均粒径保持不变,为1.2 μm ;几何标准偏差(GSD)为1.18,满足单分散GSD小于1.25的要求(由于光学气溶胶粒径谱仪给出的是不同粒径范围内的颗粒物数量浓度,因此,图2中给出的并非严格意义上的粒径分布函数,而是数量浓度-粒径图)。

图3显示,颗粒物标准物质理论质量浓度值与数量浓度值具有良好的线性关系,线性相关系数(R^2)为0.9995,且由数量浓度随时间变化所导致的相对标准偏差(RSD)小于1%。以上结果表明,该颗粒物发生装置可以为PM_{2.5}质量浓度分析仪现场校准提供粒径一致且质量浓度稳定可控的颗粒物标准物质。

浓度损失。为测试不同颗粒物粒径对标准浓度的影响,分别配制0.3 g/L和0.6 g/L的氯化钠标准溶液,对应发生0.6 μm 和1.2 μm 粒径的粒子。使用溯源至重量法的PM_{2.5}质量浓度分析仪分别测试1.2 μm 粒径粒子质量浓度(不加装切割器)、1.2 μm 粒径粒子质量浓度(加装切割器)和

0.6 μm 粒径粒子质量浓度(加装切割器), 比较不同粒径粒子的质量浓度损失。

结果表明(表1), 发生粒径为 1.2 μm 的颗粒物标准物质时, 加装 PM_{2.5} 切割器后, 在不同浓度范围内会造成 3.59%~5.50% 的质量浓度损失。发生粒径为 0.6 μm 的颗粒物标准物质

时, 加装 PM_{2.5} 切割器后, 在不同浓度范围内会造成 0.58%~3.03% 的质量浓度损失, 损失率低于粒径为 1.2 μm 的颗粒物标准物质。因此, 为降低切割器导致的质量浓度损失, 选取粒径为 0.6 μm 的颗粒物标准物质用于后续测试和校准。

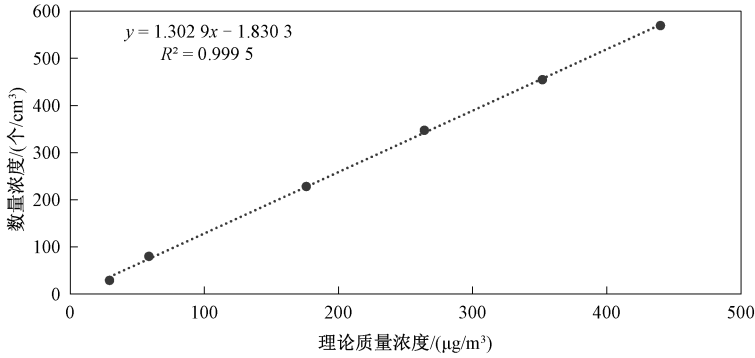


图3 利用光学气溶胶粒径谱仪测试得到的颗粒物标准物质数量浓度线性拟合结果

Fig. 3 Linear diagram of particle amount concentration measured by OPS

表1 加装与不加装切割器条件下的颗粒物粒子损失率
Table 1 Particle loss rate with and without cutter

理论浓度值/ (μg/m³)	不加装 PM _{2.5} 切割器 (氯化钠浓度为 0.6 g/L)		加装 PM _{2.5} 切割器 (氯化钠浓度为 0.6 g/L)		加装 PM _{2.5} 切割器 (氯化钠浓度为 0.3 g/L)	
	测量示值/ (μg/m³)	浓度示值 误差/%	测量示值/ (μg/m³)	浓度示值 误差/%	测量示值/ (μg/m³)	浓度示值 误差/%
440.0	442.6	0.59	418.3	-5.50	430.3	-2.20
352.0	354.0	0.56	339.4	-4.12	346.2	-1.66
264.0	265.3	0.49	253.0	-4.63	262.5	-0.58
176.0	174.9	-0.64	168.6	-3.59	180.1	2.35
88.0	86.2	-2.00	82.7	-4.07	85.3	-3.03
58.7	58.4	-0.48	55.2	-5.46	58.6	-0.16

2.3 重量法验证结果

确保颗粒物发生装置发生的颗粒物标准物质质量浓度的准确性是保障 PM_{2.5} 质量浓度分析仪现场校准数据可靠性的关键。目前, 重量法是测定 PM_{2.5} 质量浓度的基础和标准方法, 因此, 使用该方法验证发生装置的发生准确性, 每个质量浓度点测量 3 次。重量法验证结果如表 2 所示。表 2 显示: 颗粒物标准物质发生装置测试结果的准确度良好, 在 0~50 μg/m³ 范围内的示值误差小于 ±2 μg/m³, 在 51~400 μg/m³ 范围内的相对示值误差小于 ±5%; 精密度良好, 在 0~50 μg/m³ 范围内的标准偏差(SD) 小于 5 μg/m³, 在 51~400 μg/m³ 范围内的 RSD 小于 7%。整体上, 该发生装置的发生准确性远小于重量法的扩展不确定度

(U=20%, k=2)^[18]。以上数据表明, 该颗粒物发生装置可以为 PM_{2.5} 质量浓度分析仪现场校准提供准确的颗粒物标准物质。

表2 重量法验证结果
Table 2 Gravimetric verification results

理论浓度/ (μg/m³)	重量法浓度/ (μg/m³)	准确度	精密度
400	388.6	-2.93	3.84
300	297.8	-0.73	5.72
200	200.7	0.32	6.17
100	95.6	-4.58	2.30
50	50.9	0.91	3.60
35	35.9	0.86	3.00
25	23.8	-1.22	4.44

注: 在 0~50 μg/m³ 范围内, 以绝对误差表示准确度, 以 SD 表示精密度, 单位为 μg/m³; 在 51~400 μg/m³ 范围内, 以相对误差表示准确度, 以 RSD 表示精密度, 单位为 %。

2.4 校准系统短期精密度和准确度校准结果

采用该校准系统对两台直接量值溯源至重量法的 PM_{2.5} 质量浓度分析仪进行校准。发生 7 个不同质量浓度的测试点,每个测试点重复测试 8 次。准确度测试结果(表 3、图 4)表明:两台 PM_{2.5} 质量浓度分析仪的质量浓度测量值与理论浓度值的线性关系良好, R^2 分别为 0.999 9 和 0.999 7,线性斜率分别为 0.993 4 和 0.962 8;其在 0~50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内的示值误差小于 $\pm 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$,在 51~400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内的相对示值

误差小于 $\pm 4\%$ 。精密度测试结果显示,该校准系统的短期精密度良好,在 0~50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内的 SD 小于 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,在 51~400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内的 RSD 小于 5%。LIU 等^[16]基于超声雾化蔗糖溶液的方法校准了 PM_{2.5} 质量浓度分析仪,其校准结果显示,单次校准的线性斜率分别为 0.897 2 和 0.844 9, R^2 分别为 0.998 7 和 0.999 4。对比结果表明,本研究搭建的 PM_{2.5} 质量浓度分析仪现场校准系统的准确性较好,能够用于 PM_{2.5} 质量浓度分析仪多浓度点计量校准工作。

表 3 PM_{2.5} 质量浓度分析仪单次校准结果
Table 3 The single calibration results of PM_{2.5} mass concentration analyzer

理论浓度值/ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM _{2.5} 质量浓度分析仪 1			PM _{2.5} 质量浓度分析仪 2		
	测量示值/($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	准确度	精密度	测量示值/($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	准确度	精密度
400	397.3	-0.66	1.11	383.8	-4.06	4.15
300	300.6	0.19	0.59	291.8	-2.74	2.30
200	201.4	0.68	0.97	198.2	-0.88	4.27
100	102.2	2.20	0.82	96.4	-3.57	1.51
50	52.1	2.10	1.52	49.0	-1.00	2.37
35	36.1	1.00	1.01	35.8	-0.60	2.54
25	23.9	-1.10	2.10	25.1	0.10	1.94

注:在 0~50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内,以绝对误差表示准确度,以 SD 表示精密度,单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;在 51~400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内,以相对误差表示准确度,以 RSD 表示精密度,单位为 %。

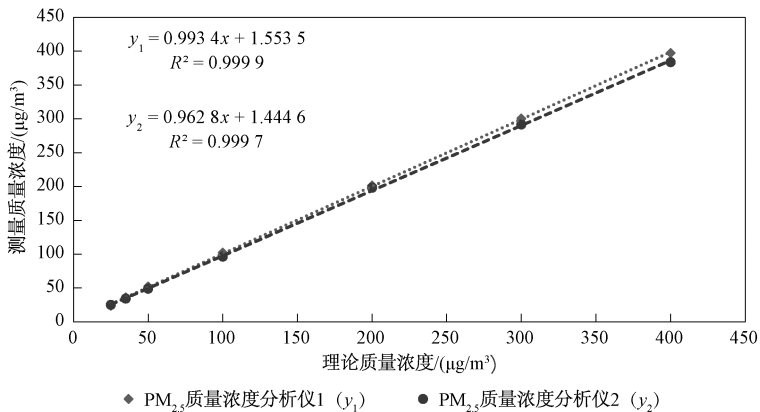


图 4 PM_{2.5} 质量浓度分析仪单次校准线性拟合结果

Fig. 4 Linear fitting results of single calibration of PM_{2.5} mass concentration analyzer

2.5 校准系统室内长期准确度和精密度校准结果

作为计量校准装置,颗粒物发生系统应确保所发生的颗粒物的质量浓度长期稳定、准确。采用 PM_{2.5} 质量浓度分析仪现场校准系统定期对两台 PM_{2.5} 质量浓度分析仪进行测试,共测试 6 次,每次间隔一周,测试结果见表 4。

长期测试结果表明,PM_{2.5} 质量浓度分析仪

测量示值与理论浓度值的线性关系良好,曲线斜率在 0.978 1~1.026 4 范围内,截距在 -0.41~1.68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内, R^2 均大于 0.999 9。在 0~50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内,其示值误差小于 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,SD 小于 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;在 51~400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内,其相对示值误差小于 4%,RSD 小于 3%。以上测试结果表明,该校准系统在实验室内具有较好的稳定性和准确性。

表4 PM_{2.5}质量浓度分析仪室内长期准确度和精密度数据Table 4 The accuracy and precision data of PM_{2.5} mass concentration analyzer indoor long-term multiple test

理论浓度/ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	第1次测试		第2次测试		第3次测试		第4次测试		第5次测试		第6次测试	
	准确度	精密度	准确度	精密度	准确度	精密度	准确度	精密度	准确度	精密度	准确度	精密度
400	0.46	0.42	1.50	0.46	2.38	0.28	-0.66	1.11	-2.20	1.83	-1.37	1.12
200	2.25	0.69	1.70	1.33	2.95	0.18	0.68	0.97	-0.58	0.86	0.10	1.15
100	2.93	0.97	3.27	1.66	2.97	0.98	2.20	0.82	2.35	1.34	1.36	1.53
50	2.2	1.5	-1.5	0.8	0.7	2.4	2.1	1.5	-1.5	1.7	-0.7	1.5
斜率	1.003 4		1.018 8		1.026 4		0.993 4		0.978 1		0.989 1	
截距	1.68		-0.92		-0.41		1.55		1.43		0.66	
R ²	0.999 9		0.999 9		1.000 0		0.999 9		0.999 8		0.999 9	

注:在0~50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内,以绝对误差表示准确度,以SD表示精密度,单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;在51~400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内,以相对误差表示准确度,以RSD表示精密度,单位为%。

2.6 校准系统现场校准结果

由于PM_{2.5}监测仪普遍安装在现场点位,难以经常拆卸送至实验室开展校准,需携带校准系统至现场点位开展现场校准。因此,在开展实验室内校准结果长期稳定性和准确性测试的基础上,本研究开展了现场校准结果长期稳定性和准确性测试。采用1.3节所述校准方法对上述两台PM_{2.5}质量浓度分析仪进行现场校准,测试方法与室内测试一致。相比实验室内相对稳定的温度[(29±3)°C]和湿度[(20±5)%]条件,现场校准时的温度[(20±

10)°C]和湿度[(38±35)%]变化较大,因此,共进行5轮测试。

现场测试结果(表5)表明,两台PM_{2.5}质量浓度分析仪现场测量示值与理论浓度值的线性关系良好,曲线斜率在0.938 7~0.982 5范围内,截距在-0.83~5.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内,R²均大于0.999。在0~50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内,其示值误差小于5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,SD小于5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;在51~400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内,其相对示值误差小于6%,RSD小于5%。以上测试结果表明,该系统在现场校准中具有较好的稳定性和准确性。

表5 PM_{2.5}质量浓度分析仪现场长期准确度和精密度数据Table 5 The accuracy and precision data of PM_{2.5} mass concentration analyzer field long-term multiple test

理论浓度/ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	第1次测试		第2次测试		第3次测试		第4次测试		第5次测试	
	准确度	精密度	准确度	精密度	准确度	精密度	准确度	精密度	准确度	精密度
400	-2.35	0.62	-1.35	1.06	-2.42	1.33	-5.53	0.99	-3.82	0.57
200	-3.19	1.50	-0.56	2.31	-2.00	2.22	-1.79	2.56	0.44	0.40
100	-0.84	4.30	2.13	3.72	-0.20	5.00	-1.73	3.12	-0.91	3.55
50	-4.1	3.0	-1.8	2.8	-3.3	4.4	-1.0	4.5	-0.8	4.7
斜率	0.976 6		0.982 5		0.974 6		0.938 7		0.955 8	
截距	-0.83		1.49		-0.01		3.59		5.36	
R ²	0.999 9		0.999 9		0.999 9		0.999 6		0.999 3	

注:在0~50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内,以绝对误差表示准确度,以SD表示精密度,单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;在51~400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内,以相对误差表示准确度,以RSD表示精密度,单位为%。

分别利用*t*检验和*F*检验中的双侧检验法对室内校准数据和现场校准数据的准确度及精密度进行比较,以确定室内校准数据与现场校准数据是否具有显著性差异。将室内测试(重复6次)校准结果与现场测试(重复5次)校准结果进行比较,比较结果(表6)表明,在每个质量浓度点,*t*值均小于*t*_{临界}值,说明室内校准和现场校准测量结果不存在统计学上的系统误差;*F*值均小于*F*_{临界}值,说明室内校准与现场校准测量结果的标准差差异无统计学意义。综上,PM_{2.5}质量浓度分析仪在室内校准结果与现场校准结果上的差异无统计学意义,不同的校准环境并不影响对校准

结果不确定度的评定。

2.7 校准结果不确定度评定

PM_{2.5}质量浓度分析仪现场校准系统中,颗粒物标准物质质量浓度是依据公式(2)计算得到,其值可溯源至盐溶液浓度、溶液推进速度、稀释空气气体流量等指标。

PM_{2.5}质量浓度分析仪现场校准结果的不确定度来源主要包括以下几个方面:①PM_{2.5}质量浓度分析仪测量重复性引起的不确定度*u*₁;②氯化钠标准溶液配制浓度引起的不确定度*u*₂;③氯化钠标准溶液进液流量引起的不确定度*u*₃;④测量稀释空气气体流量引起的不确定度*u*₄。

表 6 PM_{2.5}室内测试数据与现场测试数据 *t* 检验和 *F* 检验结果
Table 6 The *t* test and *F* test results of PM_{2.5} indoor test data and field test data

理论浓度/ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室内校准均值/ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室内校准 SD/ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	现场校准均值/ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	现场校准 SD/ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	<i>t</i>	<i>t</i> _{临界}	<i>F</i>	<i>F</i> _{临界}
400	398.0	3.96	387.6	2.81	2.14	2.31	1.98	4.43
200	202.8	1.80	197.2	3.33	1.49	2.31	0.29	4.43
100	102.7	1.23	99.7	2.46	1.11	2.31	0.25	4.43
50	50.4	1.65	49.3	2.63	0.35	2.31	0.40	4.43

以 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 质量浓度校准结果为例进行不确定度评定,校准条件如下:氯化钠标准溶液浓度为 0.3 g/L,氯化钠标液进液流量为 3.2 mL/h,稀释空气气体流量为 40 L/min。

1) PM_{2.5} 质量浓度分析仪测量重复性引起的不确定度 u_1 :使用同一台 PM_{2.5} 质量浓度分析仪进行测量,重复测试 3 组,其测试结果的 RSD 分别为 0.42%、1.83%、1.37%。取单次测试 SD 最大值评定测量重复性带来的不确定度,则 $u_1 = 1.83\%$ 。

2) 氯化钠标准溶液配制浓度引起的不确定度 u_2 :该项不确定度主要由标准物质不确定度、玻璃量器和称量天平不确定度合成。由氯化钠标准物质证书可知,其相对扩展不确定度 $U = 0.02\%$ ($k = 2$),则标准物质引入的不确定度为 0.01%。由中国计量科学研究院出具的检定证书可知,容量瓶的最大允许误差为 ± 0.4 mL,称量天平的最大允许误差为 0.005 g。采用 B 类评定方式,得到容量瓶引入的不确定度为 $0.8/(1\ 000 \times 2 \times \sqrt{3}) \times 100\% = 0.024\%$,称量天平引入的不确定度为 $0.01/(0.3 \times 2 \times \sqrt{3}) \times 100\% = 1.01\%$ 。因此,标准溶液配制浓度引起的不确定度 $u_2 = \sqrt{(0.01\%)^2 + (0.024\%)^2 + (1.01\%)^2} = 1.01\%$ 。

3) 氯化钠标准溶液进液流量引起的不确定度 u_3 :由中国计量科学研究院出具的检定证书可知,液体进样器的准确度为 $\pm 1\%$,则由进液流量引入的不确定度 $u_3 = 1\%/\sqrt{3} = 0.6\%$ 。

4) 测量稀释空气气体流量引起的不确定度 u_4 :由中国计量科学研究院出具的检定证书可知,气体流量计的准确度为 $\pm 1\%$,则由气体流量计引入的不确定度 $u_4 = 1\%/\sqrt{3} = 0.6\%$ 。

综上所述,PM_{2.5} 质量浓度分析仪现场校准结果的不确定度 $u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} = 2.3\%$,相对扩展不确定度为 $2.3\% \times 2 = 4.6\%$ ($k = 2$); PM_{2.5} 颗粒物标准物质的不确定度 $u = \sqrt{u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} = 1.4\%$,相对扩展不确定度为 $1.4\% \times$

$2 = 2.8\%$ ($k = 2$)。与 PM_{2.5} 质量浓度溯源到重量法相比,本研究所述 PM_{2.5} 质量浓度分析仪现场校准系统的校准结果不确定度更低,更适用于 PM_{2.5} 质量浓度分析仪实验室和现场校准。

3 结论

1) 本研究基于盐溶液超声雾化原理建立了颗粒物发生装置,搭建了一套适用于 PM_{2.5} 质量浓度分析仪的现场校准方法。利用该发生装置发生的单分散颗粒物的粒径在 1 μm 以下,稳定性、准确度良好,损失率低,适用于 PM_{2.5} 质量浓度分析仪校准测试。

2) 采用本研究搭建的 PM_{2.5} 质量浓度分析仪现场校准系统分别在室内及现场对 PM_{2.5} 质量浓度分析仪进行短期和长期测试,测试结果显示,校准数据的准确性、重复性良好,在 0~50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内的示值误差小于 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,在 51~400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内的相对示值误差小于 6%,且线性分析得到的 R^2 均大于 0.999,表明室内校准结果与现场校准结果的差异无统计学意义。

3) 在充分考虑测量过程中可能引起不确定度的各主要因素的基础上,对 PM_{2.5} 质量浓度分析仪校准结果进行不确定度分析,得到 PM_{2.5} 质量浓度分析仪校准结果的相对扩展不确定度为 4.6% ($k = 2$),PM_{2.5} 颗粒物标准物质质量值的相对扩展不确定度为 2.8% ($k = 2$)。与目前常用的比对法、标准膜校准法、间接校准方法相比较,该方法操作方便,校准结果准确,测量不确定度较低,可用于环境空气 PM_{2.5} 质量浓度分析仪的实验室与现场校准。

参考文献 (References):

[1] 吴季友,陈传忠,蒋睿晓,等.我国生态环境监测网络建设成效与展望[J].中国环境监测,2021,37(2):1-7.

WU Jiyou, CHEN Chuanchong, JIANG Ruixiao, et al. Progress and Prospects of Ecological and

- Environmental Monitoring Network Construction in China[J]. Environmental Monitoring in China, 2021, 37(2):1-7.
- [2] 孟晓艳,张霞,侯玉婧,等. 2013—2017年京津冀区域 $PM_{2.5}$ 浓度变化特征[J]. 中国环境监测, 2018, 34(5):5-11.
- MENG Xiaoyan, ZHANG Xia, HOU Yujing, et al. Characteristics of $PM_{2.5}$ Concentration in Beijing-Tianjin-Hebei Region from 2013 to 2017 [J]. Environmental Monitoring in China, 2018, 34(5):5-11.
- [3] 景宽,刘保献,王焱,等. 温湿度对 $PM_{2.5}$ 质量浓度监测的影响[J]. 中国环境监测, 2018, 34(4):124-132.
- JING Kuan, LIU Baoxian, WANG Yan, et al. The Influence of Temperature and Relative Humidity on Monitoring of $PM_{2.5}$ Mass Concentration [J]. Environmental Monitoring in China, 2018, 34(4):124-132.
- [4] 陈传家. 比对在量值传递和溯源中的作用及其他[J]. 工业计量, 1998(5):19-22.
- CHEN Chuanjia. The Function of the Comparison in the Transmission and Traceability of the Values[J]. Industrial Metrology, 1998(5):19-22.
- [5] 潘本锋,李莉娜. 影响 $PM_{2.5}$ 自动监测准确度的主要因素[J]. 中国环境监测, 2015, 31(4):119-124.
- PAN Benfeng, LI Lina. The Major Factor that Influences the Accuracy in $PM_{2.5}$ Automatic Monitoring[J]. Environmental Monitoring in China, 2015, 31(4):119-124.
- [6] 生态环境部. 环境空气颗粒物 (PM_{10} 和 $PM_{2.5}$) 连续自动监测系统运行和质控技术规范: HJ 817—2018[S]. 北京: 中国环境出版社, 2018.
- [7] 生态环境部. 环境空气颗粒物 (PM_{10} 和 $PM_{2.5}$) 连续自动监测系统技术要求及检测方法: HJ 653—2021[S]. 北京: 中国环境出版社, 2021.
- [8] 师耀龙,杨婧,姚雅伟,等. 美国环保署环境空气 $PM_{2.5}$ 自动监测质控核查工作的经验与启示 [C]//中国环境科学学会. 2016中国环境科学学会学术年会论文集(第二卷). 北京: 中国环境科学学会, 2016.
- [9] 环境保护部. 环境空气颗粒物 (PM_{10} 和 $PM_{2.5}$) 连续自动监测系统安装和验收技术规范: HJ 655—2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [10] 陈小彤,蒋靖坤,邓建国,等. 一种气溶胶测量仪器标定系统的设计及性能评估[J]. 环境科学, 2016, 37(3):789-794.
- CHEN Xiaotong, JIANG Jingkun, DENG Jianguo, et al. Development and Performance Evaluation of a Supermicron Particle Generation System for Aerosol Instrument Calibration [J]. Environmental Science, 2016, 37(3):789-794.
- [11] PETERS T M, VANDERPOOL R W, WIENER R W, et al. Methodology for Measuring $PM_{2.5}$ Separator Characteristics Using an Aerosizer [J]. Aerosol Science & Technology, 2001, 34(5):398-406.
- [12] 胡卉,汤宁业,王司宇,等. 工程纳米材料颗粒物气溶胶制备方法研究进展[J]. 山东大学学报(工程版), 2022, 52(4):1-11.
- HU Hui, TANG Ningye, WANG Siyu, et al. Research Progress on Preparation Methods of Engineering Nano Material Particle Aerosol [J]. Journal of Shandong University (Engineering Science), 2022, 52(4):1-11.
- [13] 张文阁,刘巍,陈仲辉,等. $PM_{2.5}$ 重量法标准装置研制及溯源性研究[J]. 计量技术, 2015(1):3-7.
- ZHANG Wenge, LIU Wei, CHEN Zhonghui, et al. Development and Traceability of $PM_{2.5}$ Gravimetric Standard Device [J]. Measurement Technique, 2015(1):3-7.
- [14] 张文阁,刘巍,许潇,等. $PM_{2.5}$ 监测仪检测用国家一级标准物质的研制[J]. 计量学报, 2019, 40(1):159-163.
- ZHANG Wenge, LIU Wei, XU Xiao, et al. Preparation of National Primary Reference Materials for $PM_{2.5}$ Monitors [J]. Acta Metrologica Sinica, 2019, 40(1):159-163.
- [15] LEEY C, JENG F, CHEN C C. Technique for Aerosol Generation with Controllable Micrometer Size Distribution [J]. Chemosphere, 2008, 73(5):760-767.
- [16] LIU C, HUANG C, HUANG K, et al. Development, Verification and Application of a Versatile Aerosol Calibration System for Online Aerosol Instruments [J]. Particuology, 2023, 74:48-55.
- [17] 环境保护部. 环境空气颗粒物 (PM_{10} 和 $PM_{2.5}$) 采样器技术要求及检测方法: HJ 93—2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [18] 金辉,付强,吴晓凤,等. 重量法测定环境空气中 $PM_{2.5}$ 的不确定度[J]. 中国环境监测, 2014, 30(6):32-35.
- JIN Hui, FU Qiang, WU Xiaofeng, et al. The Uncertainty of Determination of $PM_{2.5}$ in the Ambient Air by Gravimetric Method [J]. Environmental Monitoring in China, 2014, 30(6):32-35.